



柔性量子点复合薄膜及其电致发光器件的弯折性能

陶焕 张明睿 雷诗云 喻康林 林雪慧 刘学清 肖标 刘继延

Bending performance of flexible quantum dot composite films and their electroluminescent device

TAO Huan, ZHANG Mingrui, LEI Shiyun, YU Kanglin, LIN Xuehui, LIU Xueqing, XIAO Biao, LIU Jiyan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220124.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

超声强制浸润法制备碳纳米纸/聚合物导热复合材料

Preparation of carbon nanopapers/polymer thermal conductive composite by ultrasonic forced infiltration

复合材料学报. 2020, 37(8): 1841–1849 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200214.001>

Sn量子点/石墨烯复合材料的合成及储锂性能

Synthesis and lithium storage properties of Sn quantum dots/graphene composite

复合材料学报. 2021, 38(3): 863–870 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200826.003>

g-C₃N₄量子点-TiO₂/导电凹凸棒石复合材料的制备及其光催化性能

Preparation of g-C₃N₄ quantum dot-TiO₂/conductive attapulgite composites and their photocatalytic performance

复合材料学报. 2021, 38(8): 2706–2714 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201011.003>

量子点/TiO₂复合光催化材料的研究进展

Research advances on quantum dots/TiO₂ composite photocatalytic materials

复合材料学报. 2021, 38(3): 712–721 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201106.003>

纳米纤维素-聚吡咯/天然橡胶柔性导电弹性体的制备与性能

Preparation and characterization of cellulose nanofibers-polypyrrole/natural rubber flexible conductive elastomer

复合材料学报. 2018, 35(10): 2612–2623 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171130.001>

连续制备柔性导热的氮化铝/芳纶纳米纤维复合薄膜

Continuous fabrication of flexible, thermally conductive aluminum nitride/aramid nanofiber composite films

复合材料学报. 2020, 37(12): 3043–3051 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200428.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

柔性量子点复合薄膜及其电致发光器件的弯折性能



分享本文

陶焕, 张明睿, 雷诗云, 喻康林, 林雪慧, 刘学清, 肖标*, 刘继延

(江汉大学 光电材料与技术学院 光电化学材料与器件教育部重点实验室, 湖北省柔性显示材料与技术联合创新中心, 武汉 430056)

摘要: 近年来, 可弯曲的柔性电子器件引起了人们广泛的关注, 但器件的性能稳定性和弯折稳定性阻碍了其实际应用。本文通过对柔性量子点发光二极管 (QLED) 施加弯折作用力, 着重探究 QLED 弯折前后功能薄膜及器件性能的变化。通过调控 QLED 的弯折曲率半径, 测试得到薄膜参数和器件电学性能。利用有限元方法对不同弯折半径下的聚对二甲酸乙二醇酯-氧化铟锡 (PET-ITO) 复合透明电极进行分析, 结果显示随着弯曲曲率半径的减小, ITO 电极会出现更明显的应力集中现象。对其进行形貌表征和方阻测试表明过度弯折会使电极材料出现损伤, 方块电阻增大。电导率测试结果表明弯折行为会减弱电荷的传导能力。利用瞬态电致发光光谱 (TREL) 技术对弯折前后的器件进行了表征, 结果表明弯折曲率半径的减小, 降低了电极上电荷传输的效率, 同时较小的弯折曲率半径会导致内部缺陷的增加, 降低器件内部载流子的注入与传输效率, 对器件的性能造成影响。

关键词: 柔性; 量子点发光二极管; PET-ITO 复合电极材料; 弯折曲率半径; 瞬态电致发光光谱 (TREL)

中图分类号: TN383+1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)06-2792-09

Bending performance of flexible quantum dot composite films and their electroluminescent device

TAO Huan, ZHANG Mingrui, LEI Shiyun, YU Kanglin, LIN Xuehui, LIU Xueqing, XIAO Biao*, LIU Jiyan
(Key Laboratory of Optoelectronic Chemical Materials and Devices (Ministry of Education), Flexible Display Materials and Technology Co-Innovation Centre of Hubei Province, School of Optoelectronic Materials & Technology, Jianghan University, Wuhan 430056, China)

Abstract: In recent years, bendable flexible electronic devices have attracted widespread attention, but the performance stability and bending stability of the devices have hindered their practical applications. In this paper, we focus on the changes of functional film and device performance before and after bending of flexible quantum dot light-emitting diodes (QLEDs) by applying bending force to QLEDs. The film parameters and device electrical properties were tested by regulating the bending radius of QLEDs. The polyethylene terephthalate-indium tin oxide (PET-ITO) composite transparent electrodes with different bending radii were analyzed by the finite element method, and the results show that as the bending radius decreases, the ITO electrode shows a more obvious stress concentration phenomenon. The morphological characterization and square resistance tests show that excessive bending will cause damage to the electrode material and increase the square resistance. Transient electroluminescence spectroscopy (TREL) was used to characterize the devices before and after bending. The results show that the decrease in the bending radius of curvature reduces the efficiency of charge transfer on the electrode, and the smaller bending radius of curvature leads to the increase of internal defects, which reduces the efficiency of carrier injection and transfer inside the device and affects the performance of the device.

收稿日期: 2021-11-24; 修回日期: 2022-01-08; 录用日期: 2022-01-15; 网络首发时间: 2022-01-26 14:36:59

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220124.002>

基金项目: 湖北省教育厅科学研究计划指导性项目 (B2018259)

通信作者: 肖标, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为光电化学材料与器件 E-mail: biaoxiao@jhun.edu.cn

引用格式: 陶焕, 张明睿, 雷诗云, 等. 柔性量子点复合薄膜及其电致发光器件的弯折性能 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2792-2800.

TAO Huan, ZHANG Mingrui, LEI Shiyun, et al. Bending performance of flexible quantum dot composite films and their electroluminescent device[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2792-2800(in Chinese).

Keywords: flexibility; quantum dot light-emitting diode; PET-ITO composite electrode material; the bending radius of curvature; transient electroluminescence spectroscopy (TREL)

量子点发光二极管 (QLED) 是一种电致发光器件, 具有发光波长可调、色纯度高、器件稳定性强等优势, 是一种具备广泛应用前景的新型显示技术^[1-6]。现阶段, 基于传统刚性衬底的 QLED 器件在发光效率和器件稳定性方面取得了重要进展, 基于红 (R)、绿 (G)、蓝 (B) 三基色的二极管器件外量子效率已接近或超过 20%^[7-9], 器件的使用寿命也基本满足了实用化的需求^[10-11]。相比之下, 基于柔性衬底的可弯折 QLED 的发展相对滞后, 限制了其在可穿戴电子、柔性显示等领域的应用。为了兼顾柔性 QLED 器件的发光性能和可弯折性, 通常需要采用合适的透明电极材料。目前, 文献报道的透明电极材料主要有金属 (如 Ag、Al 等)^[12-13]、石墨烯^[14] 及导电金属氧化物氧化铟锡 (ITO)^[15] 等。当采用金属作为透光电极时, 其厚度一般不超过 30 nm, 否则会导致器件的出光效率较差。基于石墨烯的透明电极存在制备工艺复杂、重复性不佳的问题。ITO 兼具高透光性和低方块电阻, 是一种最为常见的透明电极材料, 但是 ITO 薄膜的韧性不佳, 将其用在柔性器件时需考虑其脆性失效问题。由于透明电极材料需附着在柔性衬底上才能保证后续器件制备流程的顺利进行, 因此, 衬底的性能对整个 QLED 器件的力学性能起到关键作用。在过去的研究中, 许多学者开展了卓有成效的研究。如 Yoon 等^[16] 发明了一种聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)/铜纳米线/聚 (对苯基苯并二异恶唑) 复合柔性电极, 解决了铜纳米线容易氧化和表面粗糙度高的问题, 提高了柔性 QLED 器件的发光性能; Yang 等^[17] 采用高柔性的聚酰亚胺薄膜作为衬底, 制备的柔性 QLED 器件的最大亮度和外量子效率分别达到了 20 000 cd/m² 和 4.03%; Ji 等^[18] 制备了基于 PET/ITO/Ag/ITO (PET-IAI) 阴极的高性能 R、G、B 三基色 QLEDs, 这些器件在弯曲半径为 5 mm 的情况下, 即使弯曲 2000 次以上仍显示出优异的稳定性, 最大电流效率分别为 16.30、86.50 和 16.10 cd/A。需要指出的是, 尽管研究人员在优化柔性 QLED 器件方面进行了很多有益尝试, 但是外界力学行为 (如弯折, 卷曲等) 对器件造成影响的微观机制仍然不明确, 还有许多工作需要深入开展。

本研究以 PET-ITO 作为柔性电极制备了量子

点发光二极管, 其器件结构为: PET/ITO/聚 (3,4-乙烯二氧噻吩): 聚 (苯乙烯磺酸盐) (PEDOT : PSS)/聚 (9,9-二辛基芴-co-N-(4-丁基苯基) 二苯胺 (TFB)/QDs/ZnMgO/Al, 重点研究了弯折行为对功能薄膜及器件性能的影响。实验结果表明, 不同弯折曲率半径下 QLED 的电流密度和发光亮度存在显著差异。器件的弯折曲率半径越小, 其电流密度和亮度降低越多。更进一步地, 通过有限元力学仿真结果得知, 在较小弯折曲率半径下, ITO 透明电极上的应力集中破坏现象越明显, 导致其电学性能受到严重影响。器件阻抗谱和交流电导率的测试结果表明了弯折行为会减弱电荷的传导能力。瞬态电致发光光谱 (TREL) 结果表明, 较小的弯折曲率半径下器件中的载流子注入和传输受到影响, 进而降低了器件的发光性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚对二甲酸乙二醇酯-氧化铟锡 (PET-ITO) 基材购自珠海凯为光电科技有限公司, 其中 PET 的厚度约为 175 μm, 可见光范围内基材的透光率≥76%。空穴注入材料聚 (3,4-乙烯二氧噻吩): 聚 (苯乙烯磺酸盐) (PEDOT : PSS) 和空穴传输材料聚 (9,9-二辛基芴-co-N-(4-丁基苯基) 二苯胺 (TFB) 购自西安宝莱特光电科技有限公司。氧化锌镁 (ZnMgO) 电子传输层材料和量子点材料购自广东普加福光电科技有限公司。红色发光量子点 (QD) 的主要成分为 CdZnSe/ZnSe/ZnS, 其中 CdZnSe 为核, ZnSe 和 ZnS 为壳层材料。所有材料均未经进一步纯化直接使用。

1.2 器件制备

首先, 将 PET-ITO 基底依次用丙酮、去离子水和乙醇超声清洗 10~15 min。烘干后用等离子体清洗机将柔性 PET/ITO 基底处理 5 min 以进一步清理 ITO 表面并提高其功函数。紧接着将 PEDOT : PSS 溶液用 0.22 μm 过滤器过滤后以 5 000 r/min 的速度旋涂 40 s, 随后放置在 120℃ 的加热台上退火 20 min。取下基片, 待降至室温后将基片转移到手套箱内, 先以 3 000 r/min 的速度旋涂 TFB (8 mg/mL, 溶剂为甲苯) 溶液, 旋涂时间为 40 s, 随后 120℃ 退火 10 min。再以 2000 r/min 的速度旋涂量子点 (30 mg/mL, 溶剂为正辛烷) 溶液, 旋

涂时间为40 s。紧接着在100℃下退火10 min,最后用3 000 r/min的速度旋涂ZnMgO(20 mg/mL,溶剂为乙醇)溶液,旋涂时间为40 s,在100℃加热条件下退火10 min。刮电极后在 5×10^{-4} Pa的真空条件下,以0.3 nm/s的蒸镀速率真空蒸镀铝(Al)电极(70 nm),器件的发光面积为 0.06 cm^2 。

1.3 性能表征

发光器件的电流密度-电压曲线和亮度-电压曲线由数字源表(Keithley 2450)和亮度计(Konica Minolta LS-150)测得。器件的阻抗谱数据利用阻抗分析仪(Keysight E4990A)获得,扫描频率为20 Hz~10 MHz。采用布鲁克纳米压痕仪(Hysitron TI 980)研究薄膜表面粗糙度和形貌,扫描范围为 $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ 。采用透反射偏光显微镜(德国Zeiss Primo-tech)观测得到薄膜的表面形貌。采用四探针方阻测试仪(德杜仪器KDB-3)对基底的方块电阻进行测量。采用ABAQUS仿真软件对弯折作用下的PET-ITO基底进行模拟。采用原位单轴力学试验系统(IBTC-300SL)对器件施加应力进行弯折实验,弯折测试过程中,器件的阴极位于弯曲部分的内侧。瞬态电致发光光谱(TREL)的测量由光电倍增管(Zolix PMTH-S1-CR131)、数字示波器(RIGOL DS 4054)和信号发生器(RIGOL DG5102)共同采集完成。实验中所有器件均未采用任何封装,整个测试过程在室温、大气环境下进行。

2 结果与讨论

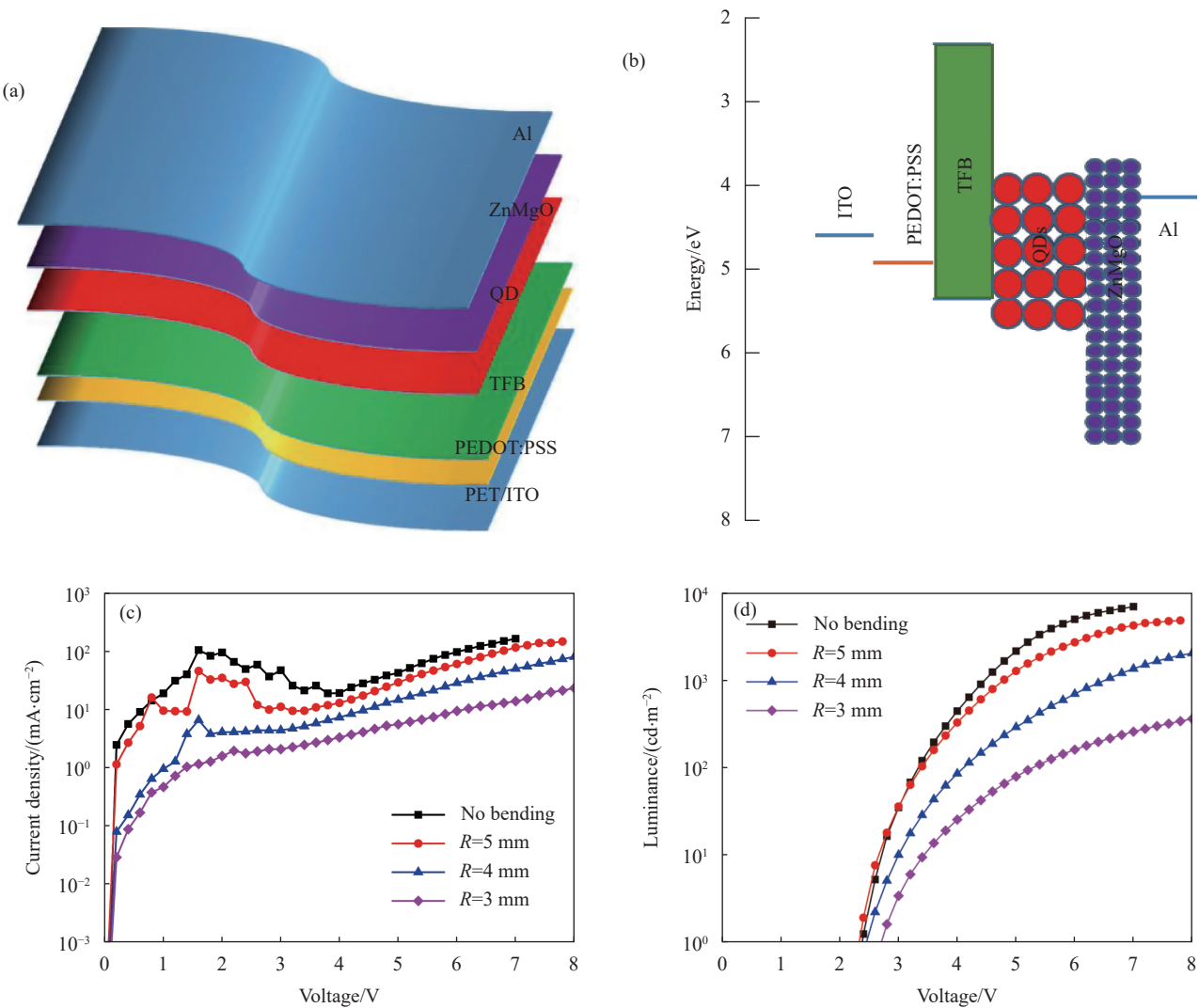
QLED的器件结构和能级示意图分别如图1(a)和图1(b)所示。多层结构由PET/ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/TFB(30 nm)/QDs/ZnMgO(30 nm)/Al组成,其中PEDOT:PSS用作空穴注入层(HIL),TFB用作空穴传输层(HTL),ZnMgO为电子传输层(ETL)。

图1(c)和图1(d)分别为柔性量子点发光二极管的电流密度-电压(J - V)和亮度-电压(L - V)特性曲线。由图1(c)可知,不同弯折曲率半径下的器件电流密度都随着电压的增加而增加,且曲率半径越小,同一电压下的电流密度越小,如在施加5 V的电压条件下,未弯折(No bending)与弯折曲率半径 R 为5、4及3 mm的器件电流密度分别为41.57、28.47、14.28和5.41 mA/cm^2 。与此同时,柔性器件的弯折曲率半径对器件的亮度也有显著影响。如图1(d)所示,同一电压下,器件的弯折曲率半径越小,器件的亮度越低。未弯折与弯折曲

率半径 R 为5、4和3 mm的器件在5 V电压下的亮度分别为2 130.81、1 259.70、286.96和77.88 cd/m^2 。值得注意的是,启亮电压(亮度为1 cd/m^2 时器件所对应的电压)随着器件弯折曲率半径的减小而增大,未弯折与弯折曲率半径 R 为5、4和3 mm的启亮电压分别为2.30、2.30、2.45和2.70 V。这一现象表明,较大的弯折曲率半径($R > 5 \text{ mm}$)对器件的启亮电压影响较小,当曲率半径超过某一阈值后启亮电压将会增大,导致器件的能耗增加。

由于柔性基底的性质对器件的性能有着重要影响^[19-21],首先采用偏光显微镜和四探针方阻测试仪分别对PET-ITO柔性衬底在不同弯折条件下的性能进行了表征。其结果如图2(a)和图2(b)所示。由图2(a)可知,随着弯折曲率半径 R 从未弯折状态减小到 $R=3 \text{ mm}$,PET-ITO基底的折痕逐渐变深,弯折曲率半径 $R=3 \text{ mm}$ 时折痕最明显。此结果表明,弯折曲率半径越小,对基底的破坏越严重。图2(b)为附着在PET衬底上的ITO透明导电薄膜的方块电阻统计图。可知,未进行弯折时,ITO的平均方块电阻为18.7 Ω/sq ,以 $R=5 \text{ mm}$ 为弯折半径对基底进行50次弯折后,ITO的方块电阻增加到19.9 Ω/sq 。进一步减小弯折曲率半径到 $R=3 \text{ mm}$ 时,薄膜的方块电阻增加到32.3 Ω/sq 。由于方块电阻的大小决定了PET-ITO电极导电能力的强弱,过度的弯折(较小的弯折曲率半径)将会降低电荷在电极上的注入和传输效率,进而影响器件的发光性能。

为了进一步研究弯折作用对柔性PET-ITO复合电极材料基底的影响,采用有限元分析方法对弯折过程进行了模拟,其结果如图3所示。图3(a)~3(c)为不同弯折曲率半径下PET-ITO基底的应力分布图,右边的标度尺表示应力的值。可见,弯折曲率半径 R 为5 mm、4 mm及3 mm的PET-ITO基底弯折区域颜色不断加深,而在图中颜色越深的区域表明应力值越大。这说明过度的弯折会导致弯折区域应力集中,对复合基板造成破坏。图3(d)~3(f)展示的是不同弯折曲率半径下PET-ITO基底弯折区域放大图。可知,在弯折过程中,与厚度较大的PET相比,镀溅在其上的ITO薄膜所受到的应力更大,并且应力随着弯折曲率半径的减小而不断增大。这一现象说明弯折造成的破坏主要集中在ITO薄膜上,弯折曲率半径越小,破坏的程度越深。



QD—Quantum dot; TFB—Poly (9, 9-dioctyl fluoren-co-N-(4-butylphenyl) diphenylamine); PEDOT:PSS—Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) : poly (styrene sulfonate); PET/ITO—Polyethylene terephthalate/indium tin oxide

图1 柔性量子点发光二极管 (QLED) 器件结构示意图 (a); QLEDs 各层能级示意图 (b); 弯折次数为 50 次的情况下具有不同弯折曲率半径 R 的器件电流密度-电压特性曲线 (c) 和亮度-电压特性曲线 (d)

Fig. 1 Schematic device structure of flexible quantum dot light-emitting diodes (QLEDs) (a); Flat-band energy level diagram of QLEDs (b); Current density-voltage curves (c) and Brightness-voltage curves (d) of the QLEDs under various bending radii R after 50 bending cycles

由于量子点发光层是 QLED 器件中最为核心的功能层，在研究了弯折曲率半径对基底的影响后，随后对量子点发光层的耐弯折特性进行了研究。图 4(a)~4(d) 为不同弯折曲率半径下测得的发光层薄膜的扫描探针显微镜 (SPM) 图像。可见，未弯折薄膜的根均方粗糙度 (R_a) 为 0.75 nm，而弯折曲率半径 R 为 5 mm、4 mm 及 3 mm 的发光层表面的 R_a 分别为 0.83 nm、0.91 nm 和 1.36 nm。这些数据一方面说明量子点发光层表面整体非常光滑，另一方面也说明弯折程度越高，量子点表面越粗糙。导致这一现象的可能原因是较小的弯折曲率半径致使相邻量子点在较大的应力作用下

发生相对位移。需要指出的是，量子点之间的间隙增大容易产生缺陷进而导致器件内部产生较大的漏电流^[22]。与图 2 中 PET-ITO 基底的光学显微图相比，图 4(e)~4(h) 所示的量子点发光层的光学显微图变化并不明显，只有当弯折曲率半径降低至 3 mm 时才能看出弯折痕迹。对这一现象的一个合理解释是：整个柔性 QLED 器件中基底 PET-ITO 具有最大的厚度，当弯折行为发生时产生的应力主要集中于较厚的基底层，而量子点层仅几十纳米，薄膜内的应力相对较低，因此，弯折发生后量子点薄膜并没有表现出明显的折痕。

研究折痕和粗糙度仅仅是从几何角度考察弯

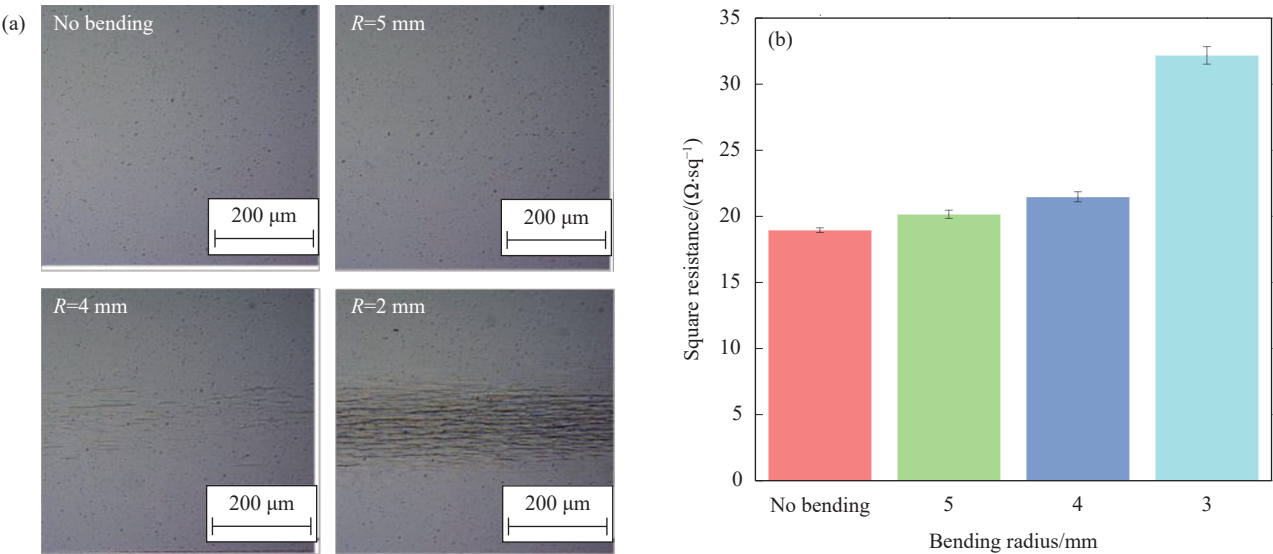


图 2 弯折 50 次后具有不同弯折曲率半径的聚对二甲酸乙二醇酯-氧化锡 (PET-ITO) 基底的光学显微图像 (a) 和方块电阻统计图 (b)
Fig. 2 Optical microscope images (a) and sheet resistance statistics (b) of the polyethylene terephthalate-indium tin oxide (PET-ITO) substrates under various bending radii after bending for 50 times

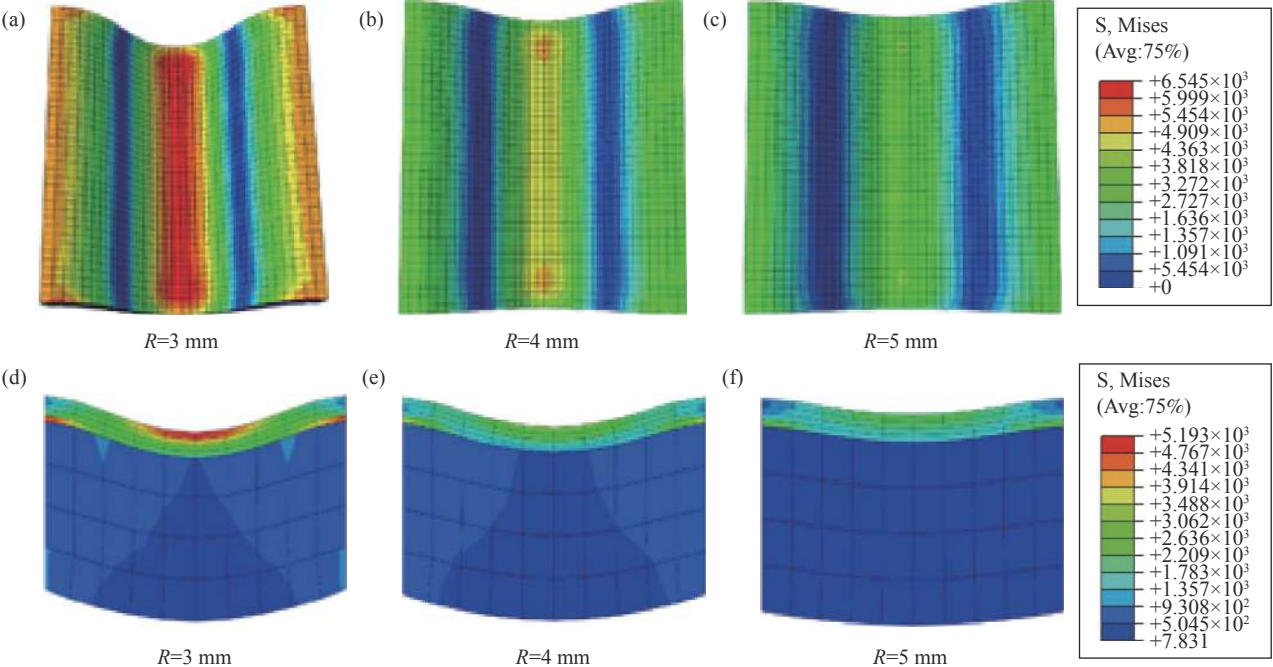


图 3 弯折 50 次后具有不同弯折曲率半径 R 的 PET-ITO 基底的应力分布图 ((a)-(c)) 和弯折区域剖面图 ((d)-(f))
Fig. 3 Stress distribution ((a)-(c)) and enlarged view ((d)-(f)) of bending area images of the PET-ITO substrates under various bending radii R after bending for 50 times

折行为对薄膜和器件行为的影响, 不足以完全说明器件光电性能之间的差异。为此制备了单载流子器件用以研究弯折对器件内部载流子传输行为的影响。在本工作中, 采用的单空穴器件结构为: PET/ITO/PEDOT : PSS/TFB/QDs/MoO₃/Ag, 采用的单电子器件结构为: PET/ITO/ZnMgO/QDs/ZnMgO/Al。

图 5(a) 和图 5(b) 分别为单空穴器件和单电子器件在不同弯折曲率半径下的 $J-V$ 特性曲线。从图 5(a) 可知, 在低电压区域, 器件的电流密度基本保持不变, 受弯折曲率半径的影响较小。随着电压的增大, 弯折曲率半径越小的器件在同一电压下表现出的电流密度越小, 这说明空穴的传输受到了限制, 导致器件的空穴迁移率降低。图 5(b) 所示

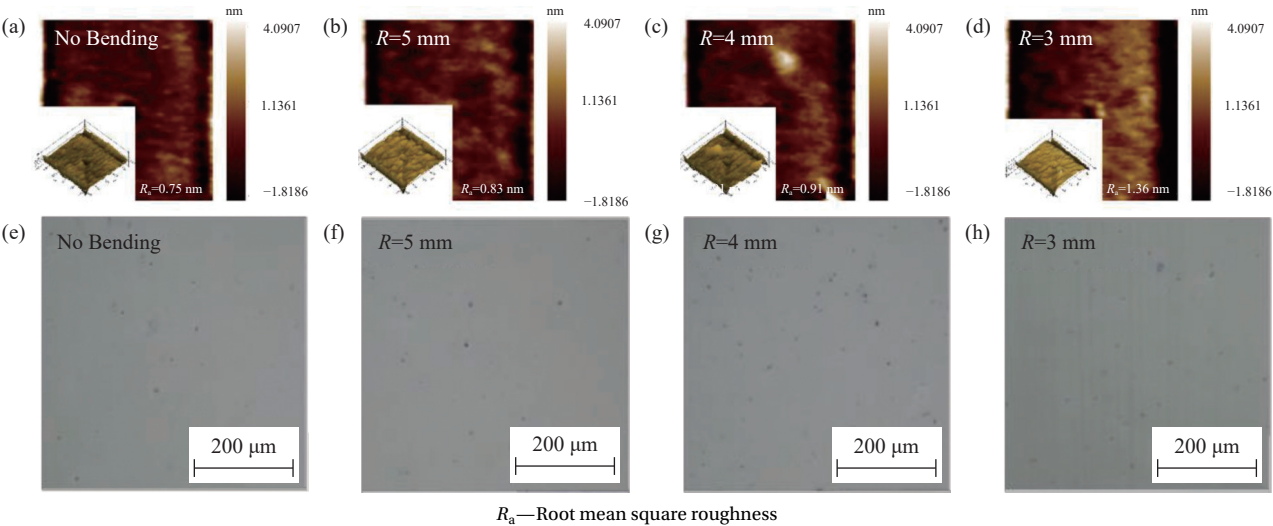


图 4 弯折 50 次后不同弯折曲率半径下量子点发光层的 SPM 形貌图像 ((a)-(d)) 和光学显微图像 ((e)-(h))

Fig. 4 SPM morphologies ((a)-(d)) and corresponding optical microscope images ((e)-(h)) of the quantum dot light-emitting layers under different bending radii after bending for 50 times

的单电子器件同样展现出类似的实验特征：低压下器件的电流密度-电压曲线在不同弯折曲率半径下变化不大，电压增大到一定程度后曲率半径越小的器件电流密度越低。因此，减小弯折曲率半径将同时降低器件内部空穴和电子的传输效率。

为进一步研究弯折行为对器件电学性能造成的影响，测试了不同弯折半径下器件的阻抗谱图，并计算出了不同弯折曲率半径下器件的电导率^[23-24]，结果如图 6(a) 和图 6(b) 所示。从图 6(a) 可知，随着弯折曲率半径的减小，半圆弧不断扩大，阻抗与频率相关的实部 Z' 和虚部 Z'' 都有所增大，器件的阻抗增大，这说明电荷的传导过程受

到了限制。图 6(b) 展现出电导率 σ 与频率的关系，在低频阶段，曲线较平坦，未发生明显的变化。而在高频区域，曲线表现出增大的趋势，且随着频率的升高而增大。对此现象的解释为：低频区域电子的跃迁运动保持稳定，电导率不随之发生改变；而随着频率的升高，超过特征频率后，电子跃迁运动加剧，电荷传输更快，因此电导率增大^[25-26]。在不同的弯折曲率半径下，电导率也有所不同，表现为交流电导率随着弯折曲率半径的减小而降低的趋势。这说明弯折行为会对电荷的传导造成影响，且弯折曲率半径越小，电荷的传导能力越弱。

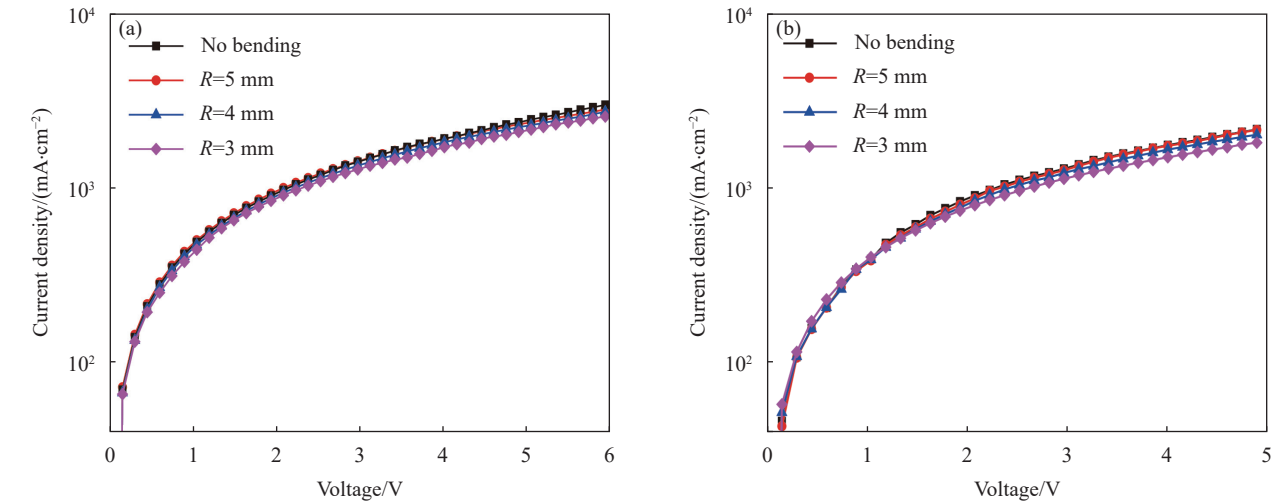


图 5 不同弯折曲率半径下单空穴器件 (a) 和单电子器件 (b) 电流密度-电压特性曲线

Fig. 5 Current density-voltage curves on the hole-only (a) and electron-only (b) device under different bending radii

为进一步探究器件在不同弯曲半径下，内部载流子的注入与传输情况，采用了瞬态电致发光

光谱 (TREL) 对器件进行了分析。图 7(a) 显示了器件在频率为 1 kHz、电压为 5 V 脉冲驱动下采集到

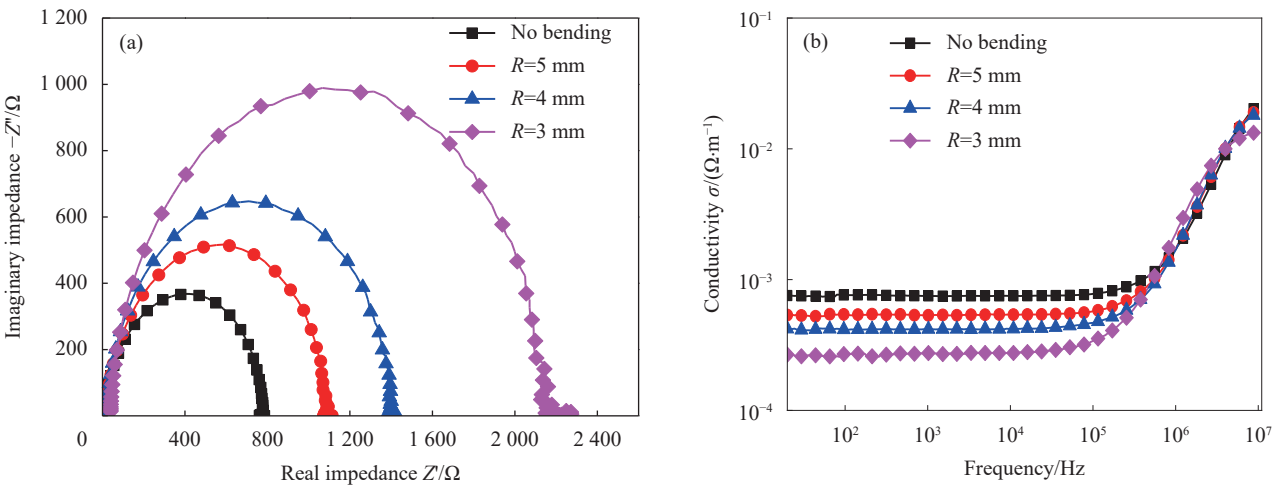
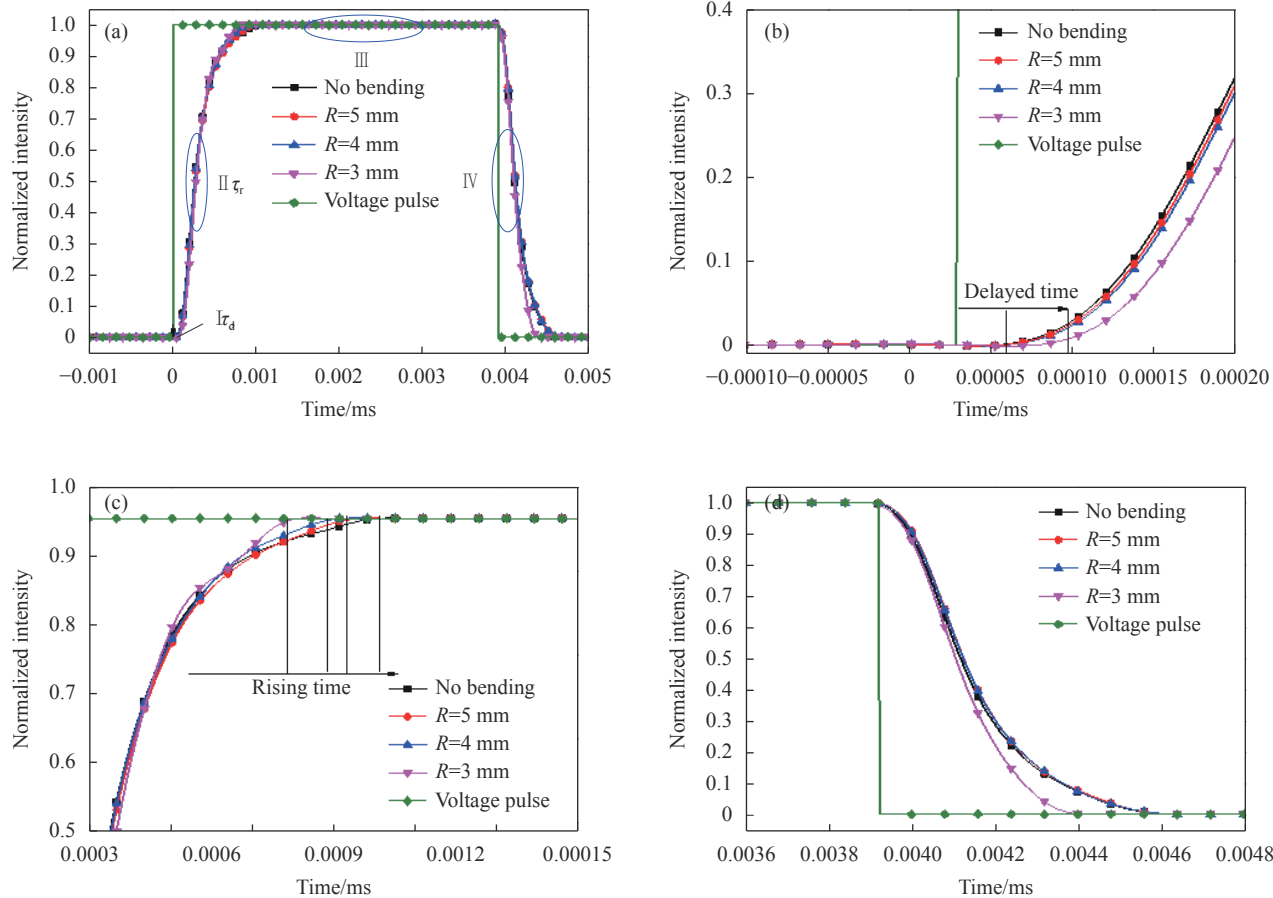


图 6 不同弯折曲率半径 R 下 QLED 器件的阻抗谱图 (a) 和频率-电导率曲线 (b)

Fig. 6 Impedance spectrum (a) and frequency-conductivity curves (b) under different bending radii R



τ_r —Signal enhancement time; τ_d —Delay time

图 7 不同弯折曲率半径下 QLED 器件瞬态电致发光光谱 (TREL) 图谱 (a) 和主要过程放大图 I (b)、II (c)、IV (d)

Fig. 7 Transient electroluminescence spectroscopy (TREL) response curves under various bending radii (a); The enlarged initial part of transient EL response I (b), II (c) and IV (d)

的 TREL 光谱信号。如图 6 所示可将 TREL 光谱划分为四个过程来说明^[27], 分别为: (I) 电致发光延迟区, 其对应延迟时间为 τ_d 。表示从脉冲信号开启到器件 TREL 信号开始被采集的时间差值。 τ_d 也是电子与空穴从两电极刚开始大量注入的时间点, 其数值能对器件内部载流子迁移率进行有效评估; (II) 电致发光强度增强区, 其对应着信号增强时间 τ_r , 脉冲信号开启一段时间后, 载流子开始大量注入, 有效传输到量子点发光层进行辐射复合, 器件发光强度在 τ_r 阶段迅速提升至峰值; (III) 电致发光稳定区, 脉冲信号稳定加载, 内部载流子传输与复合达到最大平衡, 器件发光强度在此阶段稳定在最大值; (IV) 电致发光强度衰减区, 在此区域中, 脉冲信号关闭, 载流子没有外部电场驱动停止注入, 仅在量子点/电荷传输层界面和量子点中残留少量未被缺陷所捕获的游离电荷, 这些游离电荷会自主形成激子使得电致发光强度信号出现特征衰减曲线^[28]。图 7(b) 为 (I) 阶段的局部放大图。显示出弯折曲率半径大于 3 mm 时, 器件的延迟时间差异很小, 载流子的注入和传输过程受其影响很小。一旦出现过度弯折 ($R \leq 3$ mm), 器件内载流子的注入能力与传输效率受到严重限制, 致使延迟时间延长。同样的现象也在电致发光强度增强区出现, 如图 7(c) 所示, 弯折曲率半径越小, 器件内载流子传输效率越低, 导致光强变弱且 τ_r 缩短。图 7(d) 为过程 (IV) 的局部放大图。可看出, 器件在弯折半径为 3 mm 时, 衰减时间显著缩短。这是由于较小的弯折曲率半径会使相邻量子点出现相对位移, 引起缺陷的增加。这些缺陷会自主捕获大量的电荷, 器件中的游离电荷量大幅减少, 导致激子数减少, 器件 TREL 信号迅速衰减至初始值。

3 结论

重点研究了弯折行为对复合功能薄膜及器件性能的影响。通过对制备的柔性量子点发光二极管 (QLED) 进行弯折测试, 得到不同弯折曲率半径下柔性器件的器件性能, 结果如下:

(1) 对聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)-氧化铟锡 (ITO) 复合材料基板弯折过程的有限元仿真结果表明: 弯折半径越小, ITO 透明电极上应力集中现象越明显;

(2) 对 PET-ITO 基底进行薄膜形貌和方块电阻测试结果显示: 过度弯折会使柔性复合基底方阻

变大, 电荷在透明电极上注入和传输的过程越困难;

(3) 单载流子器件、交流阻抗谱数据及瞬态电致发光光谱的结果表明: 器件的弯折曲率半径越小, 器件中的载流子注入和传输受到影响越大, 电荷的传导能力越差, 导致器件的发光性能降低。

为制备和优化柔性量子点发光二极管提供了有益参考。

参考文献:

- [1] YANG J, CHOI M K, KIM D H, et al. Designed assembly and integration of colloidal nanocrystals for device applications[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(6): 1176-1207.
- [2] DAI X, DENG Y, PENG X, et al. Quantum-dot light-emitting diodes for large-area displays: Towards the dawn of commercialization[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(14): 1607022.
- [3] PIMPUTKAR S, SPECK J S, DENBAARS S P, et al. Prospects for LED lighting[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(4): 180-182.
- [4] YANG Y, ZHENG Y, CAO W, et al. High-efficiency light-emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures[J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(4): 259-266.
- [5] ZHANG H, WANG S, SUN X, et al. Solution-processed vanadium oxide as an efficient hole injection layer for quantum-dot light-emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(4): 817-823.
- [6] FU Y, KIM D, MOON H, et al. Hexamethyldisilazane-mediated, full-solution-processed inverted quantum dot-light-emitting diodes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(3): 522-526.
- [7] DAI X, ZHANG Z, JIN Y, et al. Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots[J]. *Nature*, 2014, 515(7525): 96-99.
- [8] LI X, LIN Q, SONG J, et al. Quantum-dot light-emitting diodes for outdoor displays with high stability at high brightness[J]. *Advanced Optical Materials*, 2019, 8(2): 1901145.
- [9] WANG L, LIN J, HU Y, et al. Blue quantum dot light-emitting diodes with high electroluminescent efficiency[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(44): 38755-38760.
- [10] LIN J, DAI X, LIANG X, et al. High-performance quantum-dot light-emitting diodes using NiO_x hole-injection layers with a high and stable work function[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(5): 1907265.
- [11] CAO W, XIANG C, YANG Y, et al. Highly stable QLEDs with improved hole injection via quantum dot structure tailor-

- ing[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2608.
- [12] KIM D Y, HAN Y C, KIM H C, et al. Highly transparent and flexible organic light-emitting diodes with structure optimized for anode/cathode multilayer electrodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(46): 7145-7153.
- [13] KIM H M, MOHD YUSOFF A R B, KIM T W, et al. Semi-transparent quantum-dot light emitting diodes with an inverted structure[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(12): 2259-2265.
- [14] CHOI M K, PARK I, KIM D C, et al. Thermally controlled, patterned graphene transfer printing for transparent and wearable electronic/optoelectronic system[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(46): 7109-7118.
- [15] ZHAO B, HE Z, CHENG X, et al. Flexible polymer solar cells with power conversion efficiency of 8.7%[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(26): 5077-5082.
- [16] YOON S H, KIM S, WOO H J, et al. Flexible quantum dot light-emitting diodes without sacrificing optical and electrical performance[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 566(15): 150614.
- [17] YANG X, MUTLUGUN E, DANG C, et al. Highly flexible, electrically driven, top-emitting, quantum dot light-emitting stickers[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 8224-8231.
- [18] JI W, WANG T, ZHU B, et al. Highly efficient flexible quantum-dot light emitting diodes with an ITO/Ag/ITO cathode[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(18): 4543-4548.
- [19] TAK Y H, KIM K B, PARK H G, et al. Criteria for ITO (indium-tin-oxide) thin film as the bottom electrode of an organic light emitting diode[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 411(1): 12-16.
- [20] KIM J H, PARK J W. Improving the flexibility of large-area transparent conductive oxide electrodes on polymer substrates for flexible organic light emitting diodes by introducing surface roughness[J]. *Organic Electronics*, 2013, 14(12): 3444-3452.
- [21] ALI A H, HASSAN Z, SHUHAIMI A, et al. Enhancement of optical transmittance and electrical resistivity of post-annealed ITO thin films RF sputtered on Si[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 443: 544-547.
- [22] KIM K B, TAK Y H, HAN Y S, et al. Relationship between surface roughness of indium Tin oxide and leakage current of organic light-emitting diode[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42: L438-L440.
- [23] PUJARU S, MAJI P, SADHUKHAN P, et al. Dielectric relaxation and charge conduction mechanism in mechanochemically synthesized methylammonium bismuth iodide[J]. *Materials in Electronics*, 2020, 31: 8670-8679.
- [24] JIN Z W, WANG A J, ZHOU Q, et al. Detecting trap states in planar PbS colloidal quantum dot solar cells[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 37106.
- [25] APURBA R, ATANU R, SAYAN D, et al. Frequency and temperature dependent dielectric properties of $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ nanocomposites[J]. *Applied Physics*, 2018, 123: 104102.
- [26] PRADHAN D K, MISRA P, PULI V S, et al. Studies on structural, dielectric, and transport properties of $\text{Ni}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [J]. *Applied Physics*, 2014, 115: 243904.
- [27] XU M, PENG Q, ZOU W, et al. A transient-electroluminescence study on perovskite light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115(4): 041102.1-041102.4.
- [28] ZHANG Z, GUAN X, KANG Z, et al. A direct evidence for the energy transfer from phosphorescent molecules to quantum dots in a driving light emitting diode[J]. *Organic Electronics*, 2019, 73: 337-341.